

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11021669 A**

(43) Date of publication of application: **26.01.99**

(51) Int. Cl.

C23C 14/54
C23C 14/34
H01L 21/203
H01L 21/285

(21) Application number: **09177243**

(22) Date of filing: **02.07.97**

(71) Applicant: **ULVAC JAPAN LTD**

(72) Inventor: **MATSUURA MASAMICHI**
MORITA TADASHI
YAMAMOTO NAOSHI

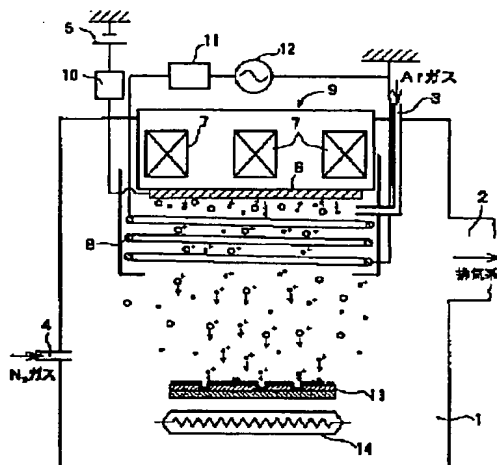
(54) METHOD FOR FORMING COMPOUND BARRIER FILM IN SILICON SEMICONDUCTOR

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the method for forming the compound barrier film free from steps in one process by a single device.

SOLUTION: A magnetron cathode 9 having a metal target 6 connected to a DC power source 5, a magnet 7 therebehind, and a RF coil 8 to improve the ionization rate forward of the target, is provided in a vacuum chamber 1 to control the power input to the target and the RF coil for generating the plasma, and the flow rate of the inert gas and the reactive gas to be introduced in the vacuum chamber, and a thick compound barrier film is formed by alternately repeating the formation of the metallic film on the surface of a silicon semiconductor substrate 13 provided opposite to the target and the compounding of the metallic film.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21669

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

C 2 3 C 14/54
14/34
H 0 1 L 21/203
21/285

F I

C 2 3 C 14/54 B
14/34 S
H 0 1 L 21/203 S
21/285 S

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-177243

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月2日

(71) 出願人 000231464

日本真空技術株式会社

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72) 発明者 松浦 正道

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

日本真空

技術株式会社内

(72) 発明者 森田 正

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

日本真空

技術株式会社内

(72) 発明者 山本 直志

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

日本真空

技術株式会社内

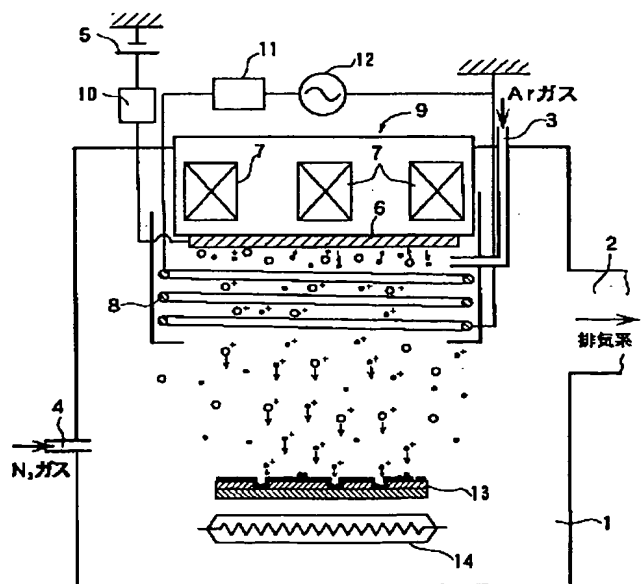
(74) 代理人 弁理士 北村 欣一 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 シリコン半導体に於ける化合物バリア膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 段差切れのない化合物バリア膜を単一の装置により 1 プロセスで形成する方法を提供すること

【解決手段】 真空室内 1 に、直流電源 5 に接続されたメタルターゲット 6 とその背後の磁石 7 及び該ターゲットの前方のイオン化率を高める RF コイル 8 を備えたマグネトロンカソード 9 を設け、プラズマ発生のための該ターゲット及び RF コイルへの投入電力と、該真空室内へ導入するスパッタ用不活性ガス及び反応性ガスの流量とを制御し、該ターゲットに対向して設けたシリコン半導体基板 13 の表面にメタル膜の成膜と該メタル膜の化合物化を交互に繰り返して厚い化合物バリア膜を形成する



【特許請求の範囲】

【請求項 1】真空室内に、直流電源に接続されたメタルターゲットとその背後の磁石及び該ターゲットの前方のイオン化率を高める RF コイルを備えたマグネトロンカソードを設け、プラズマ発生のための該ターゲット及び RF コイルへの投入電力と、該真空室内へ導入するスパッタ用不活性ガス及び反応性ガスの流量とを制御し、該ターゲットに対向して設けたシリコン半導体基板の表面にメタル膜の成膜と該メタル膜の化合物化を交互に繰り返して厚い化合物バリア膜を形成することを特徴とするシリコン半導体に於ける化合物バリア膜形成方法。

【請求項 2】上記 RF コイルを上記メタルターゲットと同じ材質の金属で製作したことを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン半導体に於ける化合物バリア膜形成方法。

【請求項 3】上記メタルターゲットを異常放電防止回路を介して直流電源へ接続したことを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン半導体に於ける化合物バリア膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン半導体デバイスのメタル配線プロセスなどに適用される化合物バリア膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、シリコン半導体デバイスのメタル配線プロセスでは、主要配線メタルの形成に先立ちこれの下地として拡散防止用に TiN などの化合物バリア膜をシリコン半導体基板の表面に形成することが行われている。この化合物バリア膜の形成方法として、プレーナマグネトロンカソードを用いたスパッタ法による形成方法と、CVD 法による形成方法とが知られている。スパッタ法による場合、反応性スパッタにより下地上に直接化合物バリア膜を形成する方法や、下地上にスパッタ室で単純スパッタにより先ずメタル層を堆積させ、次いで反応室で窒素ガスなどの反応性ガス雰囲気中で加熱のみにより該メタル層を該雰囲気ガスにより反応させて化合物バリア膜を形成する方法、或いは、下地上にスパッタ室で単純スパッタにより先ずメタル層を形成し、次いで反応室のプラズマで励起した反応性ガス雰囲気中で該メタル層を該雰囲気ガスで反応させて化合物バリア膜を形成する方法が使用されている。CVD 法による場合、下地上に直接化合物バリア膜を形成している。

【0003】また、スパッタカソードとして、ターゲットの背後に磁石を設けると共に該ターゲットの前方に RF コイルを設けた誘導結合 RF プラズマ支援マグネトロンカソードが出願人により提案されている（特開平 6 - 4 1 7 3 9 号公報）。このカソードは高真空中でプラズマの発生を持続でき、不純物や 2 次生成物の発生が少ない利点を持っている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記反応性スパッタによる方法では、化合物バリア膜を形成出来るが、基板の表面にコンタクトホールやビアホールの穴等の段差部が形成されていると、穴の入り口付近でしばしば図 1 に示したような TiN の化合物バリア膜 a がきれいに絶縁物 (SiO₂) の下地層 b を覆っていないいわゆる“段差切れ”が発生し、ここからバリア性が破れるという欠点があった。これは、下地に用いられるシリカやその化合物と TiN などの化合物バリア膜は、界面張力が大きくいわゆる“濡れ”が悪いため、異なる 2 方向より引っ張られる段差部で化合物バリア膜が切れてしまうためと考えられる。

【0005】一方、上記メタル層を熱反応させる方法では、スパッタにより下地上に堆積したメタル層は、下地のシリカやその化合物と“濡れ”が良いため、きれいに下地を覆え、次いで該メタル層を熱反応により化合物化するため、形成された化合物バリア膜はきれいに下地を覆い段差切れは発生しない。しかし、この方法では、バリア膜形成のため、スパッタと熱反応という 2 つのプロセスとその処理をする別々の装置が必要で、作成コストが高くなる不都合がある。

【0006】また、上記メタル層をプラズマ反応させる方法では、前記メタル層の熱反応方法と同様の段差切れのない化合物バリア膜を形成できるが、この方法では次の 2 つの問題がある。その 1 つは、スパッタとプラズマ反応の 2 つのプロセスとその処理をする別々の装置が必要で作成コストが高くなるという問題であり、もう 1 つは、プラズマ反応で形成できる化合物バリア膜の厚さに限界があるため、図 2 に見られるように、そのバリア性がしばしば不十分になるという問題である。すなわち、メタル層の表層部分が化合物バリア膜となるにとどまり、メタル層全体が化合物バリア膜にならないという問題である。このバリア膜の厚さに限界がでる理由は、プラズマ反応ではプラズマ励起された雰囲気ガス成分が、メタル層の表面から拡散により層内へ進入して反応が進行するが、反応温度が前記熱反応より温度の低いプラズマ反応ではメタル層内への拡散が不十分となるため厚い反応層が形成出来ないためと考えられる。

【0007】更に、上記 CVD 法では、段差切れのない化合物バリア膜を形成できるが、CVD 法はスパッタ法と全く異なる装置構成となり、バリア膜形成後にスパッタ法で行う主要メタル配線プロセスとの装置の整合性がとれず、マルチチャンバー装置化できないため、全く別の独立した装置が必要となって作成コストが高くなる不都合がある。

【0008】本発明は、段差切れのない化合物バリア膜を単一の装置により 1 プロセスで形成する方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明では、真空室内に、直流電源に接続されたメタルターゲットとその背後の磁石及び該ターゲットの前方のイオン化率を高めるRFコイルを備えたマグネトロンカソードを設け、プラズマ発生のための該ターゲット及びRFコイルへの投入電力と、該真空室内へ導入するスパッタ用不活性ガス及び反応性ガスの流量とを制御し、該ターゲットに対向して設けたシリコン半導体基板の表面にメタル膜の成膜と該メタル膜の化合物化を交互に繰り返して厚い化合物バリア膜を形成することにより、上記の目的を達成するようにした。該RFコイルを上記メタルターゲットと同じ材質の金属で製作することが好都合であり、また、該メタルターゲットを異常放電防止回路を介して直流電源へ接続することが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図面に基づき説明すると、図3は本発明の実施に使用したスパッタリング装置で、同図の符号1は真空ポンプに連なる排気口2と、アルゴンガス等のスパッタ用ガスの導入口3及びN₂等の反応性ガスを導入する反応性ガス導入口4を設けた真空室を示す。該真空室1内には、直流電源5に異常放電防止回路10を介して接続されたTi製のメタルターゲット6とその背後の磁石7及び該ターゲット6の前方のイオン化率を高めるRFコイル8を備えたマグネトロンカソード9が設けられる。このカソード9は、上記した誘導結合RFプラズマ支援マグネトロンカソードとして公知のもので、RFコイル8はメタルターゲット6の前方周囲を囲繞して設けられ、これにマッチングボックス11を介してRF電源12から電力が供給される。13は、拡散防止用の化合物バリア膜を形成すべく該ターゲット6と対向して設けられた例えば直径2インチのシリコン半導体デバイス用の基板で、その表面にはコンタクトホールやビアホール或いは溝などの段差部が予め形成されており、化合物バリア膜の形成後にメタル配線膜が形成される。該RFコイル8は該メタルターゲット6と同材質の例えばTiにて形成され、必要な場合は、その内部に冷却水を循環させる。14は基板加熱用のヒータである。

【0011】図3の装置を使用して反応性スパッタにより基板13に化合物バリア膜を形成するには、まず真空室1内を排気し、スパッタ用アルゴンガスをカソード9の近傍の導入口3から適量導入して圧力を調整したのち、基板13をヒータ14で加熱し、基板温度を所要の成膜温度にする。メタルターゲット6に直流電力と、RFコイル8に高周波電力を夫々投入する。これによりターゲット6の前方にプラズマが発生し、イオンによりターゲット6がスパッタされ、スパッタされたメタル粒子が基板13に堆積する。メタルが例えば数十Å程度の極薄く膜状に堆積したところで、ターゲット6への投入電力を零にし、RFコイル8への高周波電力のみを投入し

た状態で反応ガス導入口4から反応ガスを導入する。これによりターゲット6は殆どスパッタされず、導入された反応性ガスはRFコイル8のプラズマで励起・イオン化されるので堆積したメタル膜と速やかに反応し、化合物バリア膜となる。堆積した該メタル膜は極めて薄いのので、薄膜内部までほぼ完全に化合した化合物膜になる。

【0012】このあと、前記したターゲット6のスパッタ工程と反応ガスの導入による化合物化工程を繰り返し、基板13上に例えば100Å程度の極薄の化合物バリア膜を形成する。これにより得られた化合物バリア膜は、極薄でありながら良好なバリア性をもつ。ターゲット6には化合物バリア膜を形成する各種のメタルの使用が可能であり、例えばTaやWを使用すれば、Ta₂N₃、WNのバリア膜を形成でき、ターゲットの材料と反応性ガスを適当に選択することで種々の化合物バリア膜を形成できる。

【0013】該基板13へのメタルの堆積速度は主にターゲット6へ投入する直流電力に依存し、スパッタされたメタル粒子や反応ガスのイオン化や励起の程度は主にRFコイル8に投入する高周波電力に依存する。後者の理由はスパッタされた中性メタル粒子がRFコイル8のつくるプラズマゾーンを通過するときイオン化されるというイオンプレーティングと同様なポストイオン化機構によるためと考えられる。このイオン化や励起の程度は、主に電子とガス粒子の衝突頻度に依存するので、一般にガスの圧力の高い方が大きい。しかし、基板とターゲット間の距離が従来のプレーナマグネトロンスパッタ装置での距離より3～8倍程度離れているいわゆるロングスロースパッタでは、RFコイルでのプラズマで励起しても、ガス圧力が高いとターゲットと基板間での中性ガスとの衝突でクエンチされる（冷やされる）ため、結果として基板に到達するイオン量は少なくなる。従って、このような配置では、基板に到達するイオン量としては 2×10^{-3} Torr以下の低い圧力下でより顕著になる。該メタル膜を堆積させる際には、該ターゲット6への直流電力のみならずRFコイル8に高周波電力を同時に投入することにより、イオン化効率が高まり、基板13の下地の上に被覆性良く緻密で結晶性の良い数十Å程度の極薄いメタル膜を堆積させ得る。そして、ターゲット6への直流電力を零とし、RFコイル8への高周波電力のみとした状態で反応性ガスを導入すると、スパッタされるメタルはほとんどなく、RFコイル8によるプラズマで励起・イオン化され、堆積した極薄いメタル膜と迅速に反応して該膜をほぼ完全に化合物バリア膜にする。

【0014】尚、RFコイル8による化合物化工程においては、ターゲット6からのスパッタ粒子によりRFコイル8の表面へメタル膜のコーティングが行われなため、むき出しになったRFコイル8の表面が誘導結合プラズマ放電によりスパッタされ、そのコイル材のスパッ

タ粒子が基板 13 の表面に付着するという汚染が考えられるが、このような汚染は RF コイル 8 をターゲット 6 と同材質で作製しておくことで防げる。

【0015】また、この反応性ガスのプラズマ励起・イオン化の際、ターゲット 6 の表面も反応してそこに化合物層が形成され、次のスパッタ工程に於ける直流放電が不安定になる場合がある。これは電気伝導度の小さい化合物や絶縁物がターゲット表面に形成されると、直流放電ではその表面に正電荷が帯電し、カソード（ターゲット）とアノード（基板）との間の電位差を消失する方向に働くことが原因で、放電が不安定になったり、放電が停止する結果になる。この状態を解消するには、ターゲット表面にたまった正電荷をプラズマからの電子で中和すればよく、そのため該ターゲット 6 の直流電源 5 に異常放電防止回路 10 を介在させ、図 4 に示したように、一定の割合で正電位を発生させるようにし、この正電位となったときにターゲット表面にプラズマからの電子を引き込んでターゲット表面にたまった正電荷を中和するようにした。

【0016】

【実施例】図 3 に示した誘導結合 RF プラズマ支援マグネトロンカソードを備えた装置を使用して、シリコン半導体デバイスの基板 13 上に約 100 Å の極めて薄い TiN の化合物バリア膜を形成した。RF コイル 8 は水冷した Ti 製で、Ti 製のターゲット 6 に異常放電防止回路 10 を介して直流電源 5 を接続した。また、スパッタガスとしてアルゴンガスを導入口 3 から導入できるようにし、反応性ガスとして N₂ ガスを反応性ガス導入口 4 から導入できるようにした。カソード 6 の直径は 2 インチである。基板とターゲット間の距離は 200 mm とした。

【0017】該化合物バリア膜の形成に先立ち、真空室 1 内のアルゴンスパッタガス圧力を 6×10^{-4} Torr、ターゲット投入電力を DC 50 W 一定にし、RF コイル 8 への投入電力を変化させて、基板 13 上への Ti 膜堆積速度と基板へ流入するイオン電流の変化を測定した。なお、基板 13 には基板へ流入するイオン電流 (Ti⁺、Ar⁺) を測定できるようにするため、直流を -50 V 印加した。その結果は図 5 の如くであり、Ti 膜堆積速度は、RF コイル 8 への投入電力にあまり依存していないことが分かる。図 6 に、RF コイル 8 への投入電力をパラメータとしてターゲット直流電力を変化させたときの Ti 膜堆積速度の変化を示した。これによりこの条件下では、Ti 膜堆積速度はターゲット 6 へ投入する電力に比例しており、RF コイル 8 への投入電力には殆ど影響されないことが分かり、図 5 の結果と一致している。一方、基板 13 に流入するイオン電流は、RF コイル 8 への投入電力とともに急激に増加しており、この誘導結合 RF プラズマ支援マグネトロンスパッタ法がスパッタ粒子のイオン化促進に極めて有効であること示してい

る。この基板へ流入するイオンは、Ti イオンと Ar イオンであり、どちらのイオンがどの位かを調べた結果が図 7 である。この測定は、基板 13 の位置にエネルギーアナライザ付四重極質量分析計を取り付け、Ti ターゲットをスパッタした際基板に流入するイオンの種類とその量のエネルギー分布を計測したものである。ここでは RF コイル 8 への投入電力を 40 W 一定とし、ターゲット投入直流電力を変化させた例を示す。図 7 より、直流電力を抑え RF コイルへの投入電力を相対的に増やす (DC パワーを減らす) と、主にガスがイオン化されること、またイオンのエネルギーが高エネルギー側にシフトすることが分かる。雰囲気ガスとして窒素などの反応性ガスを添加した際にも同様に反応性ガスの励起が優先的に起こると考えられるので、これは堆積しているメタル膜を反応性ガスと反応させ化合物膜を作成するのに極めて好都合な条件である。他方、直流電力を相対的に大きくすると、スパッタされたメタル粒子のイオン化が進み、この条件下 (反応性ガスは添加せず) では、緻密で良質なメタル膜を堆積できることが分かる。

【0018】この結果を基に、図 3 の装置により、Ti メタル膜を堆積するスパッタ工程と、その膜をプラズマ窒化により化合物化する化合物化工程とを図 8 に示した手順に従って繰り返し、所要厚さ約 100 Å のバリア性の優れた TiN の化合物バリア膜を形成した。スパッタアルゴンガス圧力は 8×10^{-4} Torr、Si 基板の温度は 300 °C 一定とした。

【0019】詳細には、ターゲット 6 への直流電力を 80 W、RF コイル 8 への高周波電力を 30 W、Ar ガスを 20 sccm、N₂ ガスを 0 sccm とし、この条件で 30 秒スパッタし、まず厚さ約 20 Å 程度の Ti メタル膜を基板に堆積させた。続いてターゲットへの直流電力を 0 V、RF コイル 8 への高周波電力をそのまま 30 W を維持し、スパッタアルゴンガスの流量を 5 sccm に減少させ、N₂ ガスを 20 sccm 真空室内へ導入して、RF コイル 8 による誘導結合プラズマのみを 60 秒間発生させて堆積した該 Ti メタル膜をプラズマ窒化させ TiN 膜とした。更にこの TiN 膜の上に次のメタル膜を約 20 Å の厚さで前記 Ti メタル膜のスパッタ条件で堆積させ、この次のメタル膜を前記化合物化条件と同条件で窒化させた。このようにしてスパッタ工程と化合物化工程を 4 回繰り返し約 100 Å の TiN 膜を基板に形成した。

【0020】そして、これと同じ条件で Si ウエハ基板上に作成した TiN 膜の構成元素の深さ方向の分布をオージェ電子分光法 (AES) で測定した結果の 1 例を図 9 に示す。堆積した膜全部が TiN となっており、表面しか窒化していない従来の膜 (図 2) と大きく異なっていることが分かる。

【0021】ここでは TiN の例を示したが、その他 TaN、WN などの種々の化合物バリア膜の成膜に適用が

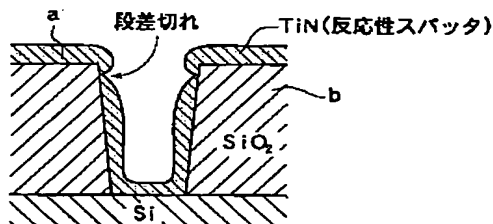
可能である。なお、本発明は、同一チャンバー内にメタルをスパッタする機構と雰囲気ガスをプラズマ励起する機構の両方を備えており、かつそれらがほぼ独立に制御できるようになっていれば、原理的に適用可能である。従って図3に示す装置以外でも、例えばRFコイルがターゲットと基板の間に設置してあるスパッタ装置、ECRスパッタ装置などにも適用可能なことは言うまでもない。また、ここではシリコン基板メタル配線プロセスについて述べたが、その他フラットディスプレイ、薄膜磁気ヘッド等の種々の電子機器デバイス薄膜作製プロセスへの適用が可能である。更に、ここでは化合物バリア膜をメタル堆積のスパッタ工程とプラズマ反応による化合物化工程とを交互に繰り返したが、その代わりに下地と“濡れ”の悪い第1層或いは次の第2層までをこの方法で作成し、それ以降は反応性スパッタにより一挙に化合物層を形成してもよい。

【0022】

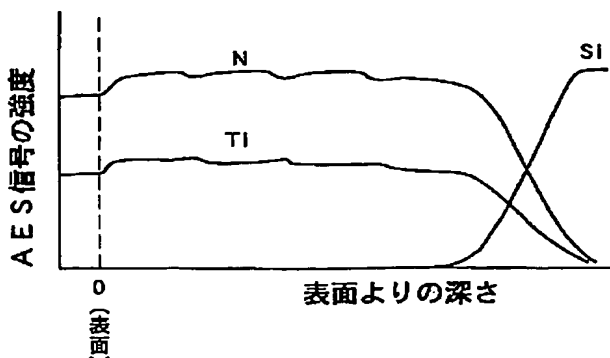
【発明の効果】以上のように本発明によるときは、イオン化率を高めるRFコイルを備えたマグネトロンカソードを設け、ターゲット及びRFコイルへの投入電力と、該真空室内へ導入するスパッタ用不活性ガス及び反応性

20

【図1】



【図9】



セスで形成することができ、成膜コストが安価になる等の効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の化合物バリア膜の成膜状態を示す断面図

【図2】従来の化合物バリア膜の深さ方向の構成元素の分布図

【図3】本発明の方法の実施に使用した装置の切断側面図

【図4】図3のカソードに印加される電圧の特性図

【図5】RFコイル電力と膜堆積速度の関係図

【図6】RFコイル電力をパラメータとしてターゲット電力を変化させたときの膜堆積速度の変化図

【図7】ターゲット電力とRFコイル電力とイオンエネルギーの相関図

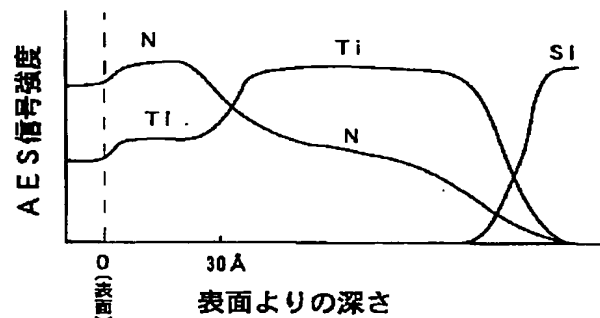
【図8】本発明方法の実施の手順の線図

【図9】本発明方法で得られた膜の深さ方向の構成元素の分布図

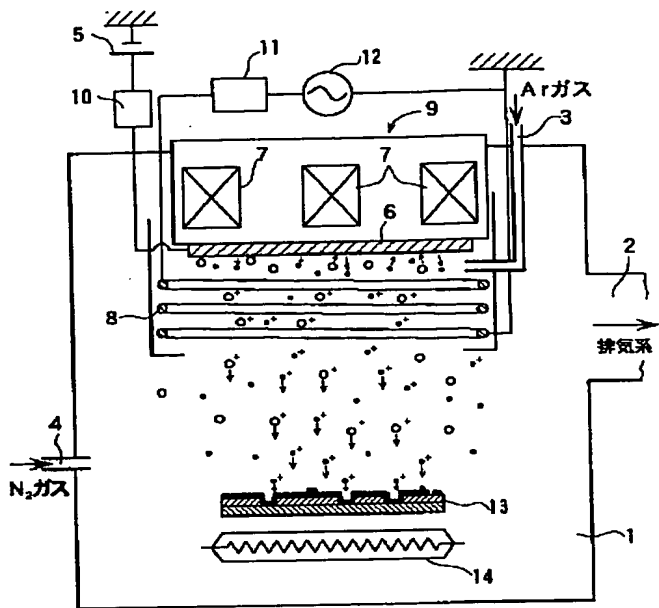
【符号の説明】

1 真空室、2 排気口、3 スパッタガス導入口、4 反応性ガス導入口、5 直流電源、6 メタルターゲット、7 磁石、8 RFコイル、9 マグネトロンカソード、10 異常放電防止回路、11 マッチングボックス、12 高周波電源、13 基板、14 ランプヒーター、

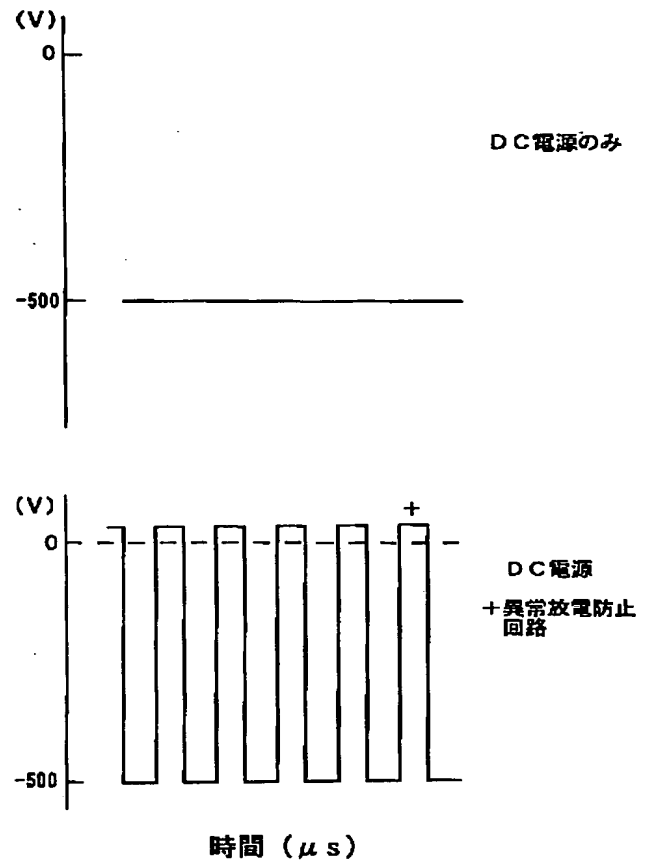
【図2】



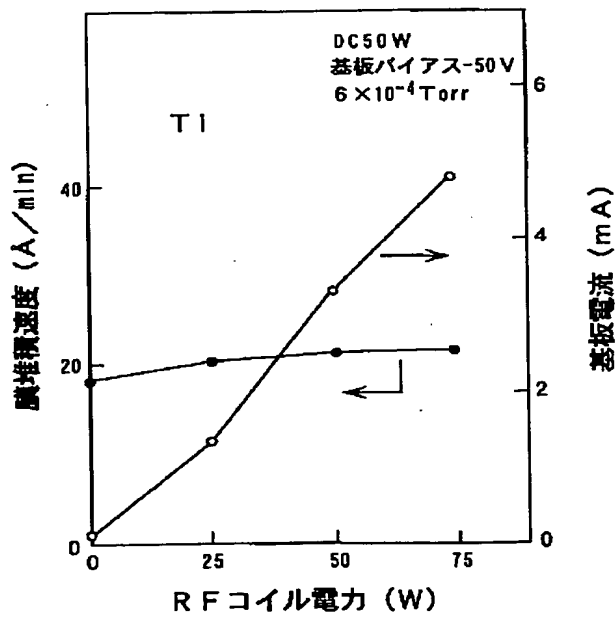
【図3】



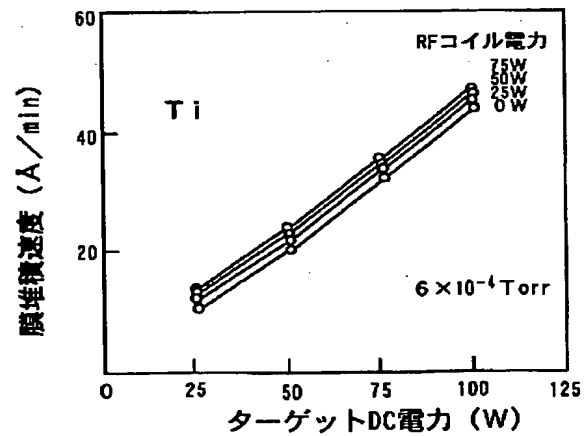
【図4】



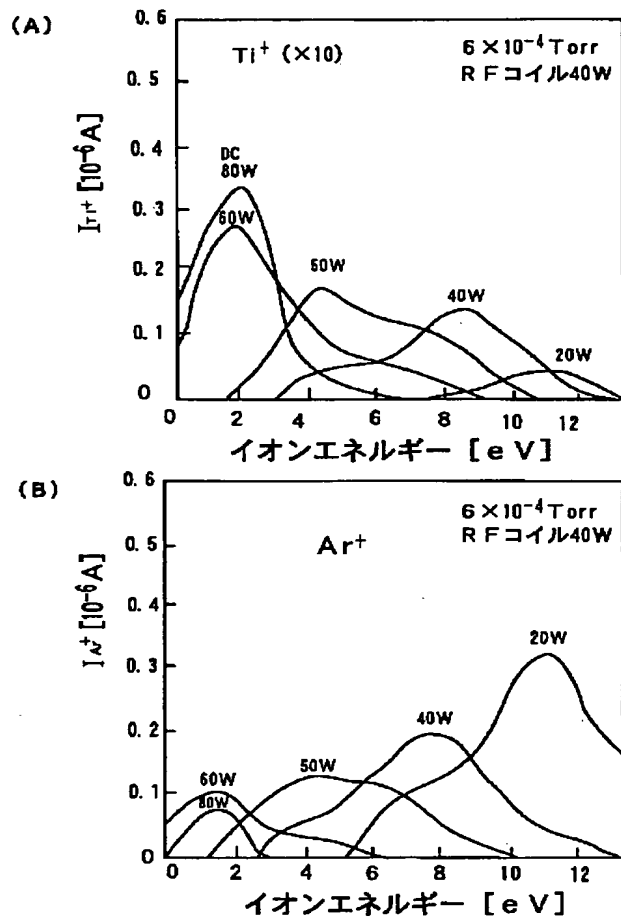
【図5】



【図6】



【図 7】



【図 8】

